

## 졸-겔공정에 의해 Polymethylmethacrylate위에 실리카 코팅 Silica Coating on Polymethylmethacrylate by Sol-Gel Process

이 상 근\* · 양 천 회\*\*

Sang-gun Lee · Chun-hoi Yang

(1997년 6월 11일 접수, 1997년 12월 12일 채택)

### ABSTRACT

In order to improve the surface characteristics of polymethylmethacrylate(PMMA), oxide thin film coatings were applied using the sol-gel dip-coating technique. The  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , tetraethyl-ortho-silicate(TEOS) was used as a starting material for  $\text{SiO}_2$  coating. The hardness of the alkoxy-derived oxide-coated PMMA was increased from 190 MPa for non-coated PMMA with increasing film thickness. By optimizing the heating conditions and the hydrolysis conditions, a maximum apparent hardness obtained in the present study was achieved 310 MPa using the withdrawal velocity of 5cm/min and heat treatment at 90°C for 5 hours, which is about 1.6 times larger than that of uncoated PMMA.

### 1. 서 론

졸-겔(sol-gel)법에 의한 코팅기법은 금속의 부식억제와 세라믹 및 반도체의 박막코팅공정에 중요하게 이용되고 있을 뿐만 아니라 최근에는 방음벽이나 산업안전경 재료인 플라스틱 소재에 표면 경도를 높여 안전성과 내구성이 보강된 복합재료를 만드는데 광범위하게 연구가 진행되고 있다<sup>1,2)</sup>.

졸-겔법은 액상에서 가수분해에 의해 졸의 겔화 과정을 거쳐 목적하는 산화물을 제조하는 방법이다<sup>3,4)</sup>. 이 방법은 기존의 분말-혼합물 용융법보다 낮은 온도에서 분자 수준의 혼합에 의해 수용 액상에서 혼합을 시킬 수 있는 장점을 살려 고 순도의 실리카를 합성하는 새로운 방법이기도 하지만 우수한 화학적 균질성과 유동성 그리고 겔화 특성 및 겔의 높은 반응성 등을 이용함으로써 다른 공법들과 비교하여 다양한 중

\* 대명케미칼(주)

\*\* 대전산업대학교 화학공학과

류의 ceramic film<sup>5)</sup>, fiber<sup>6)</sup> 및 ceramic coating<sup>7)</sup> 등에 응용되고 있다.

졸-겔법에서 일반적으로 사용되고 있는 출발 물질인 알콕사이드(alkoxide)와 물은 실온에서 서로 섞이지 않고 두 층으로 분리되기 때문에 반응은 두층의 경계에서만 일어난다. 따라서 매우 긴 반응시간을 필요로 하기 때문에 일반적으로 공통 용매로 알코올을 첨가하여 세 물질이 서로 혼합되게 하므로써 반응성을 증진시켜 반응시간을 줄이게 한다. 이처럼 졸-겔 공정은 전통적인 박막(thin film)코팅 방법에 비해 낮은 공정 온도에서 금속이나 세라믹(ceramic)에 산화물 박막을 입히는 것이 가능할 뿐만 아니라 플라스틱 표면에 입히는 것도 가능하다<sup>8,9)</sup>.

유리 대체용 광학 플라스틱으로서는 오래전부터 Polymethylmethacrylate(PMMA)가 가장 많이 사용되고 있는데, 이것은 PMMA가 다른 유기 고분자 물질 중에서 투명성이 우수하기 때문에 안경렌즈를 비롯하여 자동차 헤드램프, 투명 방음벽, 산업안전경 등에 이용되고 있으나 표면이 부드러워 실제로 이용하는 데는 어려움이 없지 않기 때문에 내후성과 내마모성등 보다 안전성이 향상된 재료 개발이 요구되고 있다. 따라서 지금까지는 표면 경도가 약한 결점을 보완하기 위해 Electrodeposition이나 Chemical Vapor Deposition(CVD)과 같은 기술을 이용하여 플라스틱 표면에 산화물이나 금속 코팅을 실시하여 플라스틱 표면 경도를 개선 시키려는 노력이 꾸준히 진행되어 왔다.

본 연구는 플라스틱인 Polymethylmethacrylate(PMMA)표면에 실리카 박막을 졸-겔 방법에 의해 dip-coating했을 때 출발액 조성에 따른 PMMA표면의 영향, 열처리 및 가수분해 조건 등을 조사하여 보다 튼튼한 표면 경도로 안전성이 향상된 PMMA-SiO<sub>2</sub>복합 재료를 얻는데 목적이 있다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1 실리콘 알콕사이드의 물성

금속알콕사이드의 독특한 특성과 유용성이 높은 이유는 휘발성이며, 유기용매에 가용성을

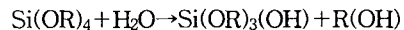
나타내는 공유결합성의 물질이기 때문이다. 그러나 이와 같은 알콕사이드의 물성은 알킬기의 크기 및 형태, 원자의 반경, 원자가, 입체화학, 금속의 배위수 등에 의해서 크게 좌우된다<sup>10,11)</sup>. 즉, Si-알콕사이드는 실리콘 원자의 크기가 작기 때문에 알콕사이드의 연쇄길기와 관계없이 단량체로 존재하므로 대기압하에서 증류분리가 가능하다. 또한 실리콘알콕사이드의 휘발성과 점도는 알킬기의 구조에 의한 입체적인 효과 및 알콕사이드 분자의 회합도와 밀접한 관련이 있으며, 중합도가 증가할수록 휘발성은 감소하고 점도는 증가한다고 D.C. Bradley<sup>10)</sup>와 M. Guglielmi<sup>12)</sup>등은 밝혔다.

### 2.2 실리콘 알콕사이드의 반응성

일반적으로 금속알콕사이드는 전기 음성적인 알콕시 그룹이 존재하므로 금속원자가 친핵성 공격을 아주 쉽게 받게 되므로 반응성이 매우 높으며, 대부분의 금속알콕사이드는 수분, 열, 빛에 극도로 민감하게 반응한다.

여러 가지 금속알콕사이드의 반응성에 관한 연구 중에서 특히 TMOS(Tetramethyl Ortho Silicate)와 TEOS의 가수분해반응과 축합반응은 알콕사이드로부터 정밀요업재료를 제조하는 주 반응이므로 지금까지 많은 연구가 진행된 바 있으며, 실리콘알콕사이드의 가수분해반응은 일반적으로 알킬기의 길이가 증가함에 따라서 입체 장애 때문에 반응속도가 감소한다고 M. Guglielmi등<sup>12)</sup>은 지적하였다.

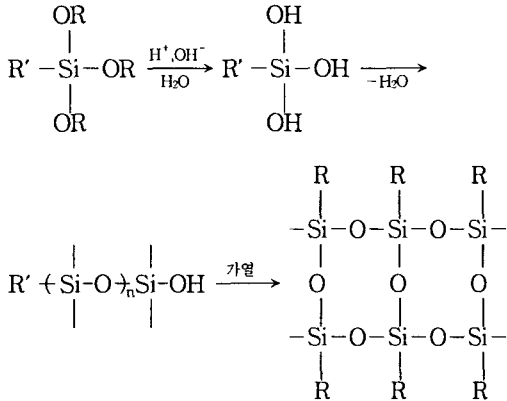
또한, 알루미늄 알콕사이드에 비하여 실리콘 알콕사이드의 가수분해반응 속도는 일반적으로 훨씬 늦으며, 물이 불충분하면 다음 반응식에서와 같이 가용성인 실라놀 형태로 부분 가수분해된다.



이와 같은 실라놀 [예: (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>-SiOH]은 유기용매에 가용성이며, 다른 금속알콕사이드와 다음 반응식에서 같이 쉽게 반응하여 균일한 혼합물을 형성하므로 고급 mullite등과 같은 정밀요업재료를 금속알콕사이드로부터 쉽게 얻을 수 있다고 B.E. Yoldas<sup>13)</sup>는 설명하였다.

그러나 실리콘알콕사이드(TEOS)에 수분이 충

분히 있으면 다음과 같이 가수분해반응과 축합반응이 연쇄적으로 일어나서 실록산 화합물들이 형성된다.



위의 반응은 알칼리성 분위기에서 가속되기 때문에 가수분해 속도를 조절하기 위해 소량의 산을 첨가시켜 반응속도를 조절한다.

### 3. 실험방법

#### 3.1 시편

실리카 박막코팅을 위한 시편재료는 방음벽이나 보안경으로 많이 쓰이는 Polymethylmethacrylate(PMMA)를 사용하였다. 시편은 두께 3mm의 PMMA를 3cm×3cm크기로 잘라 15% NaOH용액에 약 10분간 침적시켜 에칭 시킨 후 탈이온수와 초음파 세척기에 의해 세척한 후 건조하여 사용하였다.

#### 3.2 졸 용액을 이용한 실리카(SiO<sub>2</sub>)박막 제조<sup>14)</sup>

실리카 조성을 위한 알콕시이드는 98% Tetraethyl-ortho-silicate(TEOS), Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>(Aldrich Co.)를 그대로 사용하였고, 에틸알코올과 염산 등은 국내 시판용(덕산약품)을 사용하였다.

Alkoxide-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O-HCl계의 여러 가지 몰(mole)비 조성은 Table 1과 같이 하였다.

졸-겔법에 있어서 박막의 질은 원료물질의 가수분해 정도에 의해 결정되어 지는데 본 실험에서는 우선 알콕시이드를 규정량의 절반에 해당하는 무수 에틸알코올로 묽혔다. 그 후 나머

지 절반에 해당하는 에틸알코올에 물을 첨가한 후 이것을 앞에서 제조한 졸에 미량씩 일정한 시간 간격으로 주입하여 가수분해 속도를 조절하였다. 가수분해에 사용한 물은 탈 이온화된 증류수를 사용하였다. 또한 급격한 가수분해로 인해 콜로이드 입자들끼리 덩어리가 형성되는 것을 막기위해 촉매로서 HCl을 첨가하여 가수분해 속도를 늦추었다.

Table 1. Composition(molar ratio) of starting sol solution used in the experiment

Alkoxide	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	H <sub>2</sub> O	HCl
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	6	6	0.03
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	6	3	0.03
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	6	2	0.03

Dip-coating용액은 사용 전에 상온에서 2시간 이상 방치한 후 사용하였다.

코팅(coating)은 졸의 점도가 2-5.5 centipoise 일 때 dip-coater를 이용하여 수μm 정도의 박막을 형성시켰는데 dip-coater 속도 조절 모터를 상하 운동시키면서 인출속도를 0.2-1.5mm/s로 유지시켜 PMMA시편 위에 코팅을 행하였다.

코팅된 PMMA재료는 대기 중에서 약 5분 정도 건조시킨 후 90°C-110°C온도에서 10분-5시간 동안 열처리를 실시하였다.

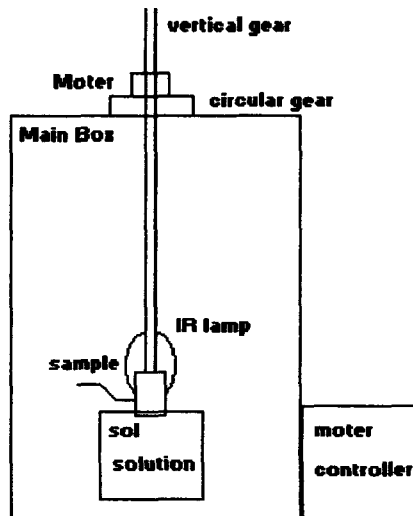


Fig. 1. Schematic illustration of the apparatus for dip-coating.

Fig. 1은 dip-coating에 사용한 장치를 나타낸 것이다.

### 3.3 박막 물성 조사

표면의 미세구조는 주사 전자 현미경(SEM, Jeol JSM-6300)을 사용하여 관찰하였고, 결정구조는 X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer, Rigaku-D/maxIII A Cu K $\alpha$ , 1.5405Å)를 사용하였다.

점도는 ubbelohde형 점도계를 사용하여 측정하였고, 경도는 부하중량(loading weight) 10g, 부하시간(loading time) 15초로 유지시킨 비커스 경도계(Akashi Co. model MVK-HO)를 이용하여 측정하였다.

박막 표면의 부착력 시험은 cross cut test로 하였는데, 코팅 표면을 1~2mm간격으로 예리한 칼을 가지고 선을 그린 후 Nichiban tape(세로 테이프사, 일본)를 밀착시켜 Fig. 2에서 나타낸 것과 같은 조작을 3회 반복하여 코팅 면의 박리현상을 확인 실험하였다.

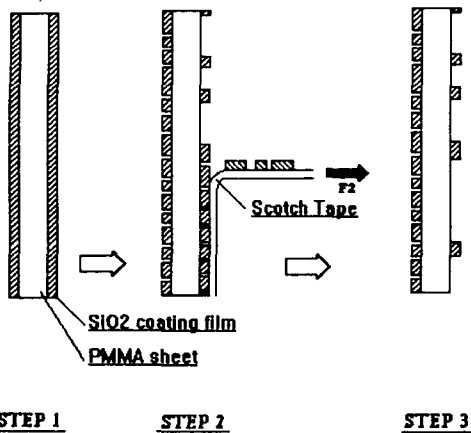


Fig. 2. Illustration of the cross cut test for the SiO<sub>2</sub> films coated on PMMA sheet.  
 step 1: SiO<sub>2</sub> films by dip-coating  
 step 2: exfoliation by scotch tape  
 step 3: determination of the area of residual SiO<sub>2</sub> films

## 4. 결과 및 고찰

Fig. 3은 몰비 H<sub>2</sub>O/TEOS=6로 하여 만든 졸

-용액으로부터 겔화하여 얻은 시료를 공기중에서 10분간 건조시킨 후 전기로에 넣어 110°C에서 10분간 열처리하여 얻은 시료의 X-ray 회절도이다. 이 그림에서 보여준 것 같이 비정질 구조를 나타내며 투명하였다. 몰비가 다른 시료도 같은 결과를 얻었다.

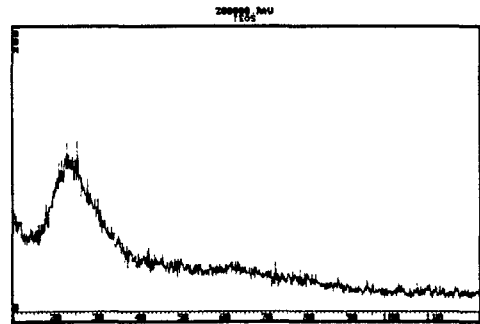


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the silica powder heated at 110 °C for 10 minute.

또한 Fig. 4는 몰비 H<sub>2</sub>O/TEOS=6인 졸용액(점도 3 cP)에 시료를 침적시켜 5 cm/min의 속도로 dip-coater에서 끌어올려 110°C에서 10분간 열처리하여 얻은 코팅 표면을 SEM으로 관찰한 것이다. 이 경우 crack이나 굴절이 전혀 나타나지 않고 투명한 것으로 보아 박막 표면이 균일하게 코팅 된 것을 알 수 있었다. 특히 Fig. 2에서와 같은 cross cut test를 3회 반복 실험을 하였으나 코팅 면의 박리현상은 전혀 발견할 수 없었다. 이 때 사용한 시편을 Fig. 4 SEM 관찰용 시편으로 그대로 사용하였다.

Fig. 5는 용액의 점도를 함수로 하여 코팅 막의 두께를 나타낸 것인데, 시료는 5 cm/min속도로 끌어올린 후 90°C에서 5시간동안 열처리를 한 것이다. 시간 경과에 따라 졸용액의 점도가 상승하므로 점도 조절을 위하여 에탄올을 첨가시켰다. 점도가 상승함에 따라 박막두께도 두꺼워 지지만 0.35  $\mu$ m 이상이 되면 코팅표면에 미세한 기포가 생겨 투명도가 떨어졌다. 이것은 TEOS로부터 실리카 필름을 형성시킬 때 빠른 겔화 과정에서 실리카 박막 내부에 Si-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bond 일부가 남아 있게 되는데, 이처럼 일부 남아있던 Si-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bond의 신축 진동으로 인한 결함으로 판단되었다. Strawbridge등<sup>16)</sup>은 Monomethyl-

tri-ethoxy-silane으로부터 얻어진 박막코팅 실험에서 박막표면은 Si-CH<sub>3</sub> bond가 박막 표면에 남아 신축진동하기 때문에 일부 기포의 형성으로 경도가 낮아졌다고 하는 보고와 관련이 있는 것으로 생각되었다. 그러나 본 실험에서는 가수분해와 열처리 조건에 따른 표면 경도 특성만을 관찰하였는데 TEOS로부터 얻은 실리카 박막의 경우도 표면경도는 낮아지지 않았다.

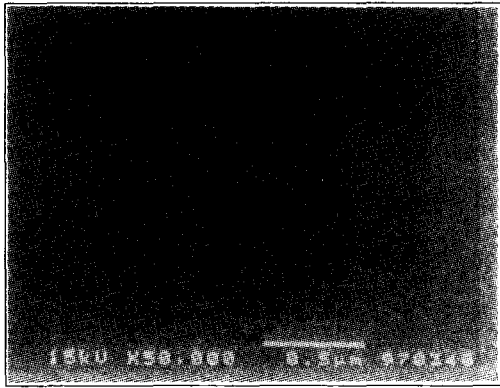


Fig. 4. Scanning electron micrograph of the surface of silica film deposited on PMMA substrate and heat treated at 110°C for 10 minute.

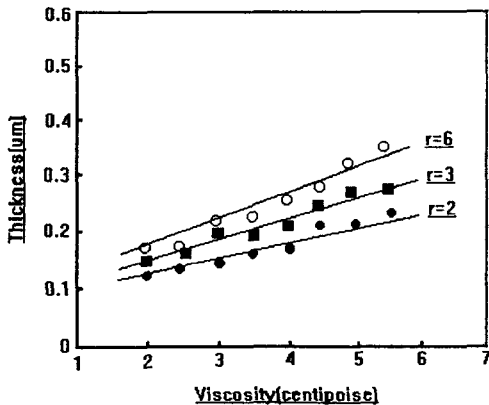


Fig. 5. Coating thickness plotted against dynamic viscosity of the alkoxide solution with different compositions.  
withdrawal speed; 5cm/min : r=H<sub>2</sub>O/TEOS

박막두께(t) 측정은 coating thickness tester (LE-300, Kett)를 가지고 시도해 보았으나 정밀도 등에서 신뢰성이 부족하여 실험에서 측정한

여러 가지 함수를 이용하여 Strawbridge 와 James등이 제안한 식에 따라 계산하였다<sup>16)</sup>.

$$t = k(\eta U / \rho g)^{1/2}$$

여기서  $\eta$  = 졸의 점도

$U$  = 끌어올리는 속

$\rho$  = 졸의 밀도

$g$  = 중력 가속도

$k$  = 상수(용액과 용매의 밀도로부터 얻은 Brewster angle 굴절지표, 여기서 0.21)

한편 Fig. 6은 점도를 3cP로 유지시키면서 시편 끌어올리는 속도에 따른 박막두께 변화를 로그(logarithm)값으로 나타낸 것이다.

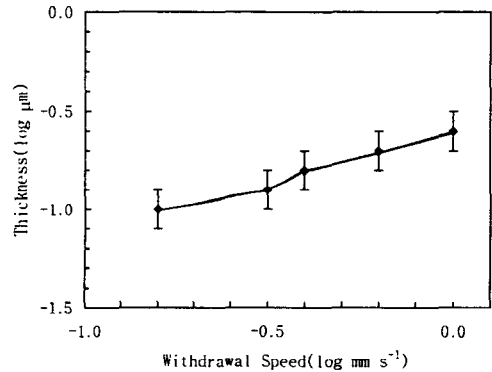


Fig. 6. Change of coating thickness with the rate of withdrawal speed for silica coating film at 3 cP dynamic viscosity.

점도를 일정하게 했을 때 끌어올리는 속도에 따라 두께가 달라졌는데 0.1~0.3 µm 정도이었다. 이것은 끌어올리는 속도가 느릴수록, 액은 오히려 많이 흘러내려 코팅 막의 두께가 얇아지는 것으로 판단되었다. 그러나 5cm/min의 속도로 1회 dip-coating했을 때 얻어진 박막 두께는 약 0.2 µm 정도이었다. 두께를 두겹게 하기 위해서는 dip-coating작업을 반복하여 얻을 수 있었다.

Fig. 7은 박막 두께를 함수로 하여 시편의 표면 경도를 나타낸 것인데, 가수분해를 위한 물의 함량 비율은 r=2, r=3, r=6로 하였다. dip-coating속도는 5cm/min으로 하고, 90°C에서 5시간동안 열처리 한 것이다.

그림에서 나타낸 것과 같이 코팅되지 않은 PMMA 생지의 경우 경도가 190 MPa이하 이었으

나 H<sub>2</sub>O/TEOS의 mole비가 6인 경우 경도가 가장 우수하게 나타났고, mole비가 2인 경우 상대적으로 낮았다. 이것은 H<sub>2</sub>O/TEOS의 mole비에 따른 가수분해 진행과정의 차이로 판단되었다. 즉, 물의 양이 많으면 3차원의 겔화 망상이 형성되어 경도가 증가되지만, H<sub>2</sub>O/TEOS=2에서는 TEOS의 가수분해가 완전하지 못해 열처리 후에도 ethoxy group인 Si-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>가 박막상에 그대로 남아 탄성이 있기 때문에 판단된다. 그러나 물의 양이 많아져 H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰비가 6을 초과하게 되면 축중합된 알콕시이드의 생성이 불완전하여 열처리 과정에서 표면에 크랙이 생기기 시작하였다. 따라서 크랙이 없이 우수한 투명도와 경도를 얻기 위한 H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰비는 6인 경우 가장 이상적인 것으로 판단되었다.

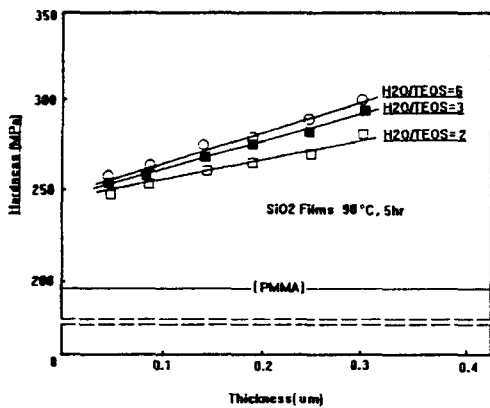


Fig. 7. The hardness of PMMA coated with the silica films prepared from TEOS sols hydrolysed with different amounts of water as a function of the coating film thickness.

끌어올리는 속도를 5 cm/min으로 하여 1회 dip-coating조작으로 얻은 실리카 박막의 두께는 0.2 μm이었고, 최대 경도는 275 MPa이었다. 두께 0.3 μm에서의 최대 경도는 310 MPa이었는데, 이것은 coating되지 않은 PMMA의 표면경도 190MPa에 비해 약 1.6배정도 강도가 증가된 것이다.

Fig. 8은 H<sub>2</sub>O/TEOS=6으로부터 겔화하여 얻어진 시료를 각각 다른 조건에서 열처리 한 것이다.

저온에서 열처리를 장시간 하는 것이 고온에

서 짧은 시간 하는 것보다 표면경도가 우수함을 보여주고 있다. 이것은 90°C에서 5시간 열처리를 할 때 Si-OH사이의 축합반응이 안정적으로 진행하여 코팅 막은 튼튼해지나 110°C에서는 빠른 겔화 과정에서 표면에 기포가 생겨 오히려 경도가 낮아지는 것으로 판단된다.

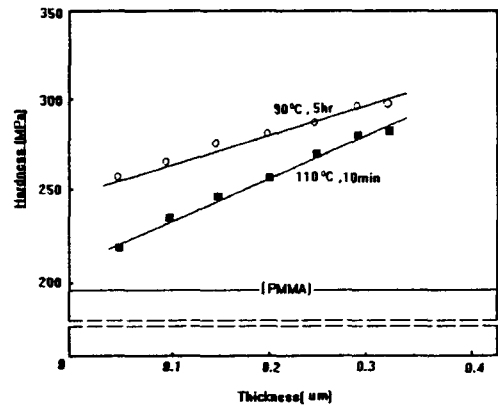


Fig. 8. The hardness of silica films coated PMMA heat treated under two different condition, plotted against the coating film thickness.

## 5. 결 론

알콕시이드인 Tetra-ethyl-ortho-silicate(TEOS)로부터 출발하여 졸-겔방법으로 PMMA표면 위에 실리카 박막을 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) PMMA표면에 실리카 코팅을 했을 때 경도가 향상되었는데, 1회 조작으로 얻은 박막 두께는 0.2 μm이었고, 이때 경도는 275 MPa이었다.
- 2) 코팅 표면은 매우 균일하고 크랙이 거의 생기지 않았으며, cross cut test에 의한 부착력 시험에서 코팅 막의 탈리현상은 나타나지 않았다.
- 3) dip-coater에서 끌어올리는 속도가 빠른 경우 박막 두께는 두꺼워지는 경향이 있다.
- 4) H<sub>2</sub>O/TEOS몰비가 6인 경우 경도가 가장 우수하게 나타났고, 몰비가 2인 경우 상대적으로 낮았다. 물의 양이 많아져 H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰비가 6을 초과하게 되면 열처리 과정에서

표면에 크랙이 생긴다.

- 5) dip-coating 속도 5 cm/min, 90°C에서 5시간 열처리한 시료의 최대 강도는 310 MPa로 매우 우수하였는데, 이것은 Si-OH의 축합반응이 이 온도에서 거의 완전하게 일어나기 때문으로 판단되었다.
- 6) 열처리 온도는 90°C에서 5시간 하는 것이 110°C에서 10분간 하는 것보다 표면경도가 더욱 우수하였다.

본 연구는 1996년도 한국학술진흥재단의 지방대학 육성과제 연구비 지원에 의하여 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- 1) H. Dislich ; "Sol-gel Technology for Thin Films, Fibers, Performs, Electronics and Specially Shapes", edited by L. C. Klein, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, pp. 50~79, 1988.
- 2) D. W. Johnson ; "Sol-Gel Processing of Ceramics and Glass", Am. Ceram. Soc. Bull., 64, pp. 1597 -1602, 1985.
- 3) D. E. Clark ; "Ultrastructure Processing of Ceramics Glass and Composite", Wiley, New York, 1984.
- 4) S. Sakka and T. Yoko ; "Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses", edited by R. Reisfeld and C. K. Jorgensen, Vol. 77, (Spring, Berlin), 1992.
- 5) S. Sakka ; "Glass and Glass-Ceramics Form Gels", J. of Non-Cryst. Solids, 73, pp. 651~660, 1985.
- 6) S. Sakka, K. Kamiya ; "The Sol-Gel Transition in the Hydrolysis of Metal Alkoxides in Relation to the Formation of Glass Fibers and Films", J. of Non-Cryst. Solids, 48, pp. 31~46, 1982.
- 7) H. Yoshino, K. Kamiya and H. Nasu ; "IR study on the structural evolution of sol-gel derived SiO<sub>2</sub> gels in the early stage of conversation to glasses", J. of Non-Cryst. Solides, 126, pp. 68~78, 1990.
- 8) Z. Zhang, Y. Tanigami and R. Terai ; J. of Non-Cryst. Solids, 191, pp. 304~310, 1995.
- 9) S. Sakka ; "Treatise on Materials Science and Technology", Academic Press, New York, Vol. 22, p. 129, 1982.
- 10) D. C. Bradley ; "Metal Alkoxide", Progress in Inorganic Chemistry, Interscience Publishers, Division of John Willy & Sons, Inc. Vol. 2, p. 303, 1960.
- 11) R. C. Mehrotra ; "Synthesis and Reactions of Metal Alkoxides", J. of Non-Cryst. Solids, 100, pp. 1~15, 1988.
- 12) M. Guglielmi and G. Carturan ; "Precursors for Sol-Gel Preparations", J. of Non-Cryst. Solids, 100, pp. 16~30, 1988.
- 13) B. E. Yoldas ; "Preparation of Glasses and Ceramics from Metal-Organic Compounds", J. of Materials Science, 12, pp. 1203~1208, 1977.
- 14) S. Sakka, K. Kamiya and Y. Yamamoto ; "Formation of Sheets and Coating Films Form Alkoxide Solutions", J. of Non-Cryst. Solids, 63, pp. 223~235, 1984.
- 15) Y. Abe, N. Sugimoto, Y. Nagao, T. Misono ; "Preparation of a Gel-Like Silica Glass by the Condensation of Silicic Acid in Organic Solvents", J. Ceram. Soc. Jpn., 95, pp. 672~675, 1989.
- 16) I. Strawbridge and P. F. James ; "Thin Silica Films Prepared by Dip Coating", J. of Non-Cryst. Solids, 82, pp. 366~372, 1986.